

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-348919

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01F	1/08
B22F	1/00
B22F	9/00
B22F	9/08
C22C	1/04
H01F	1/053
H01F	41/02

(21)Application number : 11-157429

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS
CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1999

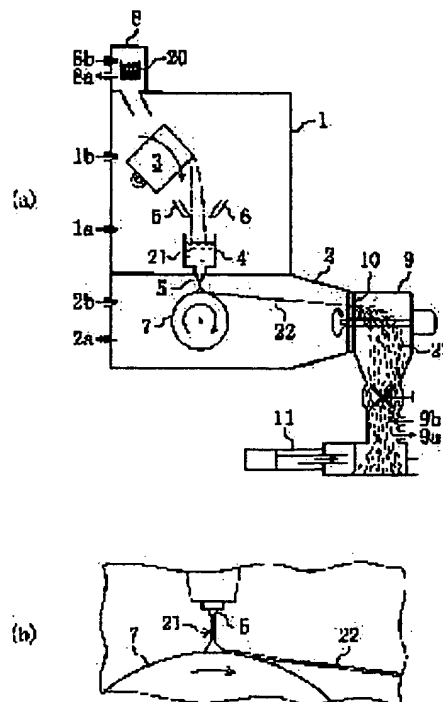
(72)Inventor : HIROZAWA SATORU
KANEKIYO HIROKAZU
SHIGEMOTO YASUTAKA
MURAKAMI YOSHIKAZU

(54) NANOCOMPOSITE CRYSTALLINE SINTERED MAGNET AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nanocomposite crystalline sintered magnet of high density and performance at a low cost by molding/solidifying a quench alloy at a lower pressure and temperature.

SOLUTION: Quenching/solidifying is performed after a molten metal 21 of an alloy, which is represented, in a general expression either by $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{B}_y$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z$, $\text{Fe}_{100-x-y-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Mu}$, or $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{Mu}$ is prepared. Then the solidified alloy powder is pressurized/sintered to manufacture a sintered magnet. When an alloy molten metal, which satisfies 1 atom % $\leq x \leq 7$ atom %, 15 atom % $\leq y \leq 20$ atom %, 0.2 atom % $\leq z \leq 7$ atom %, and 0.01 atom % $\leq u \leq 7$ atom %, is quenched and solidified, it turns into an amorphous state, and shows glass transition at a



BEST AVAILABLE COPY

temperature lower than a crystallization temperature before softening. By utilizing the softening phenomenon, the sintered magnet of a Fe₃B/R₂Fe₁₄B nanocomposite crystalline which is superior in magnetic characteristics is manufactured at low temperatures and pressures.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-348919

(P2000-348919A)

(43)公開日 平成12年12月15日(2000. 12. 15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 F	1/08	H 0 1 F	1/08 B 4 K 0 1 7
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F	1/00 Y 4 K 0 1 8
	9/00		9/00 C 5 E 0 4 0
	9/08		9/08 M 5 E 0 6 2
C 2 2 C	1/04	C 2 2 C	1/04 H

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-157429

(22)出願日 平成11年6月4日(1999. 6. 4)

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 広沢 哲

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 金清 裕和

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

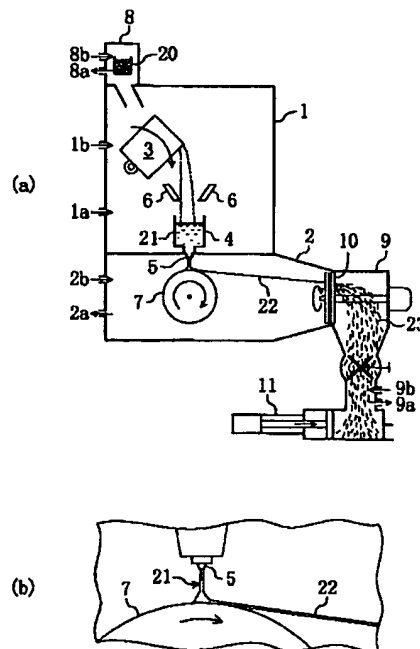
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノコンボジット結晶質焼結磁石およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 より低圧・低温状態で急冷合金を成形固化し、高密度高性能のナノコンボジット結晶質焼結磁石を低コストで提供する。

【解決手段】 一般式が $Fe_{100-x-y-z-u}R_xB_yCo_zM_u$ 、または $Fe_{100-x-y-z-u}R_xB_yCo_zM_u$ の何れかで表される合金の溶湯を作製した後、急冷凝固する。その後、凝固合金の粉末を加圧・焼結して、焼結磁石を製造する。組成比 x 、 y 、 z および u は1原子% $\leq x \leq 7$ 原子%、15原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、0.2原子% $\leq z \leq 7$ 原子%、および0.01原子% $\leq u \leq 7$ 原子%を満足する上記の合金溶湯を急冷凝固すると、アモルファス状態になるが、結晶化温度よりも低い温度でガラス遷移を示し、軟化する。この軟化現象を利用し、低い温度低い圧力で、磁気特性に優れた Fe_3B/R_2Fe_3 系ナノコンボジット結晶質の焼結磁石を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_z$ 、 $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yM_u$ 、または $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_zM_u$ で表されるナノコンポジット磁石用原料合金であって、RはPrおよびNdの一方または両方の元素を50原子%以上含有し、残部が他のランタン系列元素またはYの一種以上の元素からなる希土類元素であり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された一種以上の元素であり、組成比x、y、zおよびuが、

1原子% $\leq x \leq 7$ 原子%、

15原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、

0.2原子% $\leq z \leq 7$ 原子%、および

0.01原子% $\leq u \leq 7$ 原子%

を満足する超急冷合金粉末から形成されたナノコンポジット結晶質焼結磁石であって、

Fe_3B 化合物相および $R_2Fe_{14}B$ 系化合物相を含有し、

結晶粒径が5nm以上100nm以下であり、

密度が真密度の92%以上であることを特徴とするナノコンポジット結晶質焼結磁石。

【請求項2】 4原子%以上のNdを含むことを特徴とする請求項1に記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石。

【請求項3】 Pr/Ndが0.75以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石。

【請求項4】 Cu、Ag、およびAuの合計含有量が0.1原子%以下であることを特徴とする請求項1から3の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石。

【請求項5】 Si、Ti、V、Cr、Zr、およびNbからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有量が0.5原子%以上であることを特徴とする請求項1から4の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石。

【請求項6】 一般式が $Fe_{100-x-y-z}R_xB_y$ 、 $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_z$ 、 $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yM_u$ 、または $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_zM_u$ (RはPrおよびNdの一方または両方の元素を50原子%以上含有し、残部が他のランタン系列元素またはYの一種以上の元素からなる希土類元素であり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された一種以上の元素であり、組成比x、y、zおよびuが、1原子% $\leq x \leq 7$ 原子%、15原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、0.2原子% $\leq z \leq 7$ 原子%、および0.01原子% $\leq u \leq 7$ 原子%を満足する)で表される

超急冷合金粉末から形成されたナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法であって、

冷却ロールを用いた液体急冷法によって前記ナノコンポジット磁石粉末の原料となる合金の溶湯を急冷凝固させ、それによって結晶化温度よりも低い温度でガラス遷移を示す金属ガラス状態にある急冷凝固合金を生成する工程と、

前記金属ガラス状態にある急冷凝固合金の粉末に対して80MPa以下の圧力を印加し、焼結を行う工程とを包含するナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項7】 前記焼結工程において、前記金属ガラス状態にある急冷凝固合金の粉末に対して550℃以上720℃以下の範囲にある温度で20MPa以上の圧力を印加し、成形固化する請求項6に記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項8】 前記焼結工程において、前記金属ガラス状態にある急冷凝固合金の粉末に対して20MPa以上の圧力を印加しながら、550℃以上720℃以下の範囲にある温度まで加熱し、結晶化する請求項6に記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項9】 前記焼結工程において、 Fe_3B 化合物相および $R_2Fe_{14}B$ 系化合物相を含有し、結晶粒径が5nm以上100nm以下であり、密度が真密度の92%以上である金属組織が形成されることを特徴とする請求項6から8の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項10】 前記急冷凝固工程を減圧雰囲気中で実行する請求項6から9の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項11】 前記減圧雰囲気中の絶対圧力を70kPa以下にする請求項10に記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項12】 前記急冷凝固工程において、前記合金の冷却速度を 5×10^3 K/秒以上とする請求項6から11の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項13】 4原子%以上のNdを含むことを特徴とする請求項6から12の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項14】 Pr/Ndが0.75以下であることを特徴とする請求項6から13の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項15】 Cu、Ag、およびAuの合計含有量が0.1原子%以下であることを特徴とする請求項6から14の何れかひとつに記載のナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法。

【請求項16】 Si、Ti、V、Cr、Zr、およびNbからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有量が0.5原子%以上であることを特徴とする請求項6から15の何れかひとつに記載のナノコンポジット

結晶質焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Fe₂B化合物の微結晶およびFe-R-B系化合物の微結晶が混在したナノコンポジット結晶質焼結磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Fe₂B/R₂Fe₁₄B系ナノコンポジット磁石は、ソフト磁性相であるFe₂B微結晶とハード磁性相であるR₂Fe₁₄B微結晶が均一に分布し、交換相互作用によって両者が磁氣的に結合した磁石である。これらの微結晶は磁性の特性長さ（磁壁の厚さや交換長）程度のサイズを持ち、両微結晶相が複合化した組織（ナノコンポジット組織）を構成していることから、「ナノコンポジット磁石」と呼ばれている。

【0003】ナノコンポジット磁石は、ソフト磁性相を含みながらも、ハード磁性相との磁氣的結合によって優れた磁石特性を発揮することができる。具体的には、磁化の高い強磁性相と結晶磁気異方性の高いハード磁性相とを結合して高磁化の新規磁石材料を形成することができるし、また結晶磁気異方性を空間的に平均化して保磁力を低くしたソフト磁性材料を形成することもできる。

【0004】また、Nd等の希土類元素を含まないソフト磁性相が存在する結果、全体として希土類元素の含有量が低く抑えられる。このことは、磁石の製造コストを低減し、磁石を安定に供給するうえでも好都合である。

【0005】このようなナノコンポジット磁石は、溶融した原料合金を急冷し、それによっていったん非晶質化した後、熱処理によって微結晶を析出させるという方法を用いて製造される。

【0006】非晶質状態の合金は片ロール法などのメルトスピニング技術を用いて作製されるのが一般的である。メルトスピニング技術は、回転する冷却ロールの外周表面上に溶湯状原料合金を流下し、溶湯状原料合金を冷却ロールと短時間だけ接触させることによって原料合金を急冷・凝固させるものである。この方法による場合、冷却速度の制御は冷却ロールの周速度を調節することによって行われる。

【0007】凝固し、冷却ロールから離れた合金は、周速度方向に薄く且つ長く伸びたリボン（薄帯）形状になる。この合金薄帯は破断機によって破碎され薄片化したのち、粉砕機によってより細かいサイズに粉碎されて粉末化される。

【0008】その後、結晶化のための熱処理が行われる。この熱処理によって、Fe₂B微結晶およびR₂Fe₁₄B微結晶が生成され、両者は交換相互作用によって磁氣的に結合することになる。

【0009】本願発明者らは、Fe₂B/R₂Fe₁₄B系ナノコンポジット磁石材料の磁気特性を改善するととも

に、その磁石材料を樹脂バインダによって結合成形固化しボンド磁石として用いることを提案してきた。Fe₂B/R₂Fe₁₄B系ナノコンポジット磁石材料は、Fe/Nd₂Fe₁₄B系ナノコンポジット磁石材料やFe/Sm₂Fe₁₄N₂系ナノコンポジット磁石に比較して製造が容易であり、工業化に適している。この理由は、後者の材料の場合に、原料合金の溶湯を急冷するときの冷却速度が大きいという点や、Feの粒成長が生じやすく、熱処理の制御が困難であるという点に起因している。

10 【0010】従来のナノコンポジット磁石は、前述のように、メルトスピニング技術等の超急冷法によって製造されるため、フレーク状または粉末状に加工され、樹脂ボンド磁石の材料として用いられていた。このような樹脂ボンド磁石を1GPa程度の高圧力で成形したとしても、ボンド磁石中に占める磁石材料部分の占積率はせいぜい85%程度であった。その結果、ナノコンポジット磁石自体が高い磁化を示す材料であっても、ボンド磁石全体としての磁化を高めることが難しかった。

20 【0011】焼結磁石はボンド磁石に比較して十分に圧密化されるため、焼結磁石をナノコンポジット磁石材料から製造することができれば、ナノコンポジット磁石材料の高い磁化を有効に発現させることができる。しかし、ナノコンポジット結晶のナノ構造は熱的安定性が低いため、焼結のための熱処理をナノコンポジット磁石材料に対して行くと、結晶成長が促進され、磁気特性が劣化してしまう。

【0012】このため、加圧焼結技術を用いてナノコンポジット磁石材料から焼結磁石を製造することが提案されている。この技術によれば、焼結に必要な熱処理条件を緩和することができるため、ナノコンポジット結晶のもつ高い磁気特性を劣化させることなく、圧密化された高性能磁石を製造することが可能になる。

【0013】このような加圧焼結技術を用いてナノコンポジット結晶質磁石を製造する方法として、以下の技術が提案されている。

【0014】和田等は、温間加圧焼結によって、合金粉末をバルク化する技術を報告している（IEEE Trans. Mag. 26(1990)2601）。この技術によれば、等方性で高い保磁力を有するNd-Fe-Bバルク状磁石を製造することができる。しかし、報告されている磁石は、Nd₂Co₁₀B₆Fe₈結晶化粉末を20MPaで加熱焼結したものであり、Ndを13原子%程度も含有する。この磁石の残留磁束密度は、異方性焼結磁石の残留磁束密度の70%程度に過ぎない。

【0015】Lee等は、Nd₂(Fe_{0.95}B_{0.05})₁₀の結晶化フレークを103MPa、700℃で加圧焼結した後、温間塑性変形によって異方性磁石にする技術を報告している（Appl. Phys. Lett. 46(185)790）。この方法によれば、温間加圧焼結工程および温間塑性変形工程の2工程が必要になるため、製造コストが増加してし

まう。また、異方性磁石の場合は、一方向にのみ高い磁石特性を示すため、極異方性リング磁石のような複雑な着磁パターンを有するものを得ることが困難になる。

【0016】Grungerger等は、商品名MQP-AおよびMQP-Bを用いて固化成形体の温間塑性変形挙動を測定した。その結果、変形応力が変形速度の1/3乗に比例し、かつ結晶粒径の1/3乗に比例して増加することと、成形温度の逆数に比例して減少することを示した(J. Alloys and Compounds 257(1997)293)。

【0017】小島等は、 $\text{Fe}_{88}\text{Co}_{10}\text{Nb}_2\text{Nd}_2\text{B}_2$ および $\text{Fe}_{88}\text{Co}_{10}\text{Nb}_2\text{Nd}_2\text{B}_2$ のアモルファス合金粉末を636MPa、600℃で加圧焼結する技術を報告している(1998年度日本金属学会春季大会講演番号167)。この技術は、上記磁石材料のアモルファス合金粉末が結晶化する際に機械的に軟化する現象を利用している。

【0018】なお、永久磁石バルク体を温間加工法によって製造する方法としては、ホットプレス法の他に、シーに封じて温間押し出しする方法がある。この方法は、異方化を目的として、Mn-Al-C磁石の製造に用いられている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】小島等による上記従来技術では、アモルファス状態にある粉末を用い、500MPa以上の高い圧力で加圧を行っている。このような高圧を要する技術は、工業化・量産化には適しておらず、製造コストを上昇させてしまう。

【0020】本発明は斯かる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、工業化に適した高密度高性能のナノコンポジット結晶質焼結磁石を低コストで提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明によるナノコンポジット結晶質焼結磁石は、一般式が $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ 、または $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ で表されるナノコンポジット磁石用原料合金であって、RはPrおよびNdの一方または両方の元素を50原子%以上含有し、残部が他のランタン系列元素またはYの一種以上の元素からなる希土類元素であり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された一種以上の元素であり、組成比x、y、zおよびuが、1原子% $\leq x \leq 7$ 原子%、15原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、0.2原子% $\leq z \leq 7$ 原子%、および0.01原子% $\leq u \leq 7$ 原子%を満足するナノコンポジット磁石粉末から形成されたナノコンポジット結晶質焼結磁石であって、 Fe_2B 化合物相および $\text{R}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 系化合物相を含有し、結晶粒径が5nm以上100nm以下であり、密度が真密度の92%以上である

ことを特徴とする。

【0022】本発明によるナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法は、一般式が $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ 、または $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ (RはPrおよびNdの一方または両方の元素を50原子%以上含有し、残部が他のランタン系列元素またはYの一種以上の元素からなる希土類元素であり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された一種以上の元素であり、組成比x、y、zおよびuが、1原子% $\leq x \leq 7$ 原子%、15原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、0.2原子% $\leq z \leq 7$ 原子%、および0.01原子% $\leq u \leq 7$ 原子%を満足する)で表される超急冷合金粉末から形成されたナノコンポジット結晶質焼結磁石の製造方法であって、冷却ロールを用いた液体急冷法によって前記ナノコンポジット磁石粉末の原料となる合金の溶湯を急冷凝固させ、それによって結晶化温度よりも低い温度でガラス遷移を示す金属ガラス状態にある急冷凝固合金を生成する工程と、前記金属ガラス状態にある急冷凝固合金の粉末に対して80MPa以下の圧力を印加し、焼結を行う工程とを包含する。

【0023】前記焼結工程において、前記金属ガラス状態にある急冷凝固合金の粉末に対して550℃以上720℃以下の範囲にある温度で20MPa以上の圧力を印加し、成形固化することが好ましい。

【0024】前記焼結工程において、前記金属ガラス状態にある急冷凝固合金の粉末に対して20MPa以上の圧力を印加しながら、550℃以上750℃以下の範囲にある温度まで加熱し、結晶化してもよい。

【0025】前記焼結工程において、 Fe_2B 化合物相および $\text{R}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 系化合物相を含有し、結晶粒径が5nm以上100nm以下であり、密度が真密度の92%以上である金属組織が形成されることが好ましい。

【0026】前記急冷凝固工程を減圧雰囲気中で実行することが好ましい。

【0027】前記減圧雰囲気の絶対圧力を70kPa以下にすることが好ましい。

【0028】前記急冷凝固工程において、前記合金の冷却速度を $5 \times 10^4 \text{ K/秒}$ 以上とすることが好ましい。

【0029】希土類元素として4原子%以上のNdを含むことが好ましい。

【0030】Pr/Ndが0.75以下であることが好ましい。

【0031】Cu、Ag、およびAuの合計含有量が0.1原子%以下であることが好ましい。

【0032】Si、Ti、V、Cr、Zr、およびNbからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有量が0.5原子%以上であることが好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明では、一般式が $Fe_{100-x-y}R_xB_y$ 、 $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_z$ 、 $Fe_{100-x-y-u}R_xB_yM_u$ 、または $Fe_{100-x-y-z-u}R_xB_yCo_zM_u$ の何れかで表されるナノコンポジット磁石用合金の溶湯を作製した後、その合金溶湯を急冷して凝固する。その後、凝固合金の粉末を加圧・焼結して、焼結磁石を製造する。

【0034】ここで、RはPrおよびNdの一方または両方の元素を50原子%以上含有し、残部が他のランタン系列元素またはYの一種以上の元素からなる希土類元素であり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された一種以上の元素である。組成比x、y、zおよびuは1原子% $\leq x \leq 7$ 原子%、15原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、0.2原子% $\leq z \leq 7$ 原子%、および0.01原子% $\leq u \leq 7$ 原子%を満足する。

【0035】本願発明者は、上記合金溶湯を急冷凝固して得たアモルファス合金が結晶化温度よりも低い温度でガラス遷移を示し、軟化することを見いだした。本願発明者は、この軟化現象を利用することによって、比較的に低い温度低い圧力で、磁気特性に優れた $Fe_xB_y/R_xFe_{100-x-y}$ 系ナノコンポジット結晶質焼結磁石を製造することができることと考え、本発明を想到するに至った。なお、合金組成や合金溶湯の冷却速度によっては、得られるアモルファス合金が常に結晶化温度以下でガラス遷移を示し、軟化するとは限らない。アモルファス合金がガラス遷移を示さない場合は、軟化現象を利用できないため、焼結時の圧力および/または温度を上昇させる必要がある。

【0036】合金溶湯の冷却凝固に際して、その冷却速度を 5×10^4 K/秒以上にすることが好ましい。冷却速度が 5×10^4 K/秒以上になると、上記組成の急冷合金はほぼ完全な非晶質状態になる。その場合、 Fe_xB_y の不均一核が生成するサイトの数が極めて少ないため、あとの熱処理工程で Fe_xB_y の結晶粒が大きく成長しやすくなる。その結果、従来の焼結方法によれば、微細な結晶組織を形成できず、保磁力などが低下し、優れた磁気特性を発揮させることができなくなる可能性が高い。しかしながら、本発明では、20 MPa以上の圧力を加えた状態で加熱する焼結工程を実行するため、加圧しない場合に比較して、より低い温度で固化成形を達成することができ、結晶成長による磁気特性劣化を避けることができる。また、後述するように、加圧焼結を放電プラズマ焼結法によって行えば、焼結時間を大幅に短縮することができた結果、結晶成長を抑制することができるため、より優れた磁気特性を得ることができる。

【0037】なお、冷却速度が遅すぎると（例えば 5×10^4 K/秒未満になると）、急冷合金がガラス遷移を示さなくなる。そうすると、軟化する性質が失われるた

め、低圧力での圧密化が困難になる。

【0038】本発明で用いる原料合金は、結晶化および固化成形のための熱処理を受ける前において、金属ガラス構造を有しており、長距離の周期的秩序性を示していない。本願発明者の実験によれば、合金溶湯の冷却速度を前述のようにして調節することによって、金属ガラス状態合金を形成することができ、その後の熱処理によって極めて優れた磁気特性を発揮させることが可能になる。

【0039】なお、 Fe_xB_y の結晶化は、通常、590～600℃の温度で生じる。 Fe_xB_y の結晶化の進展に伴って、Nd等の希土類元素が Fe_xB_y の周囲の非晶質領域にはき出され、その部分の組成が $Nd_2Fe_{10-x}B_x$ に近づく。その結果、 $Nd_2Fe_{10-x}B_x$ は複雑な構造を持つ三元化合物であるにもかかわらず、長距離の原子拡散を必要とすることなく、結晶化する。 $Nd_2Fe_{10-x}B_x$ が結晶化する温度は、 Fe_xB_y の結晶化が完了する温度よりも約20～90℃だけ高く、約610～690℃である。

【0040】Si、Ti、V、Cr、Zr、またはNbは、 Fe_xB_y の結晶化温度を上昇させる働きをする。したがって、Si、Ti、V、Cr、Zr、またはNbを添加しておくこと、形成された急冷合金はガラス遷移を明瞭に示すようになる。Si、Ti、V、Cr、Zr、およびNbからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有量が0.5原子%以上であることが好ましい。

【0041】これに対して、Cu、Ag、Au、またはPrは、 Fe_xB_y の結晶化温度を低下させる働きをする。したがって、Cu、Ag、Au、およびPrの添加量は少ない方が好ましい。このため、Cu、Ag、およびAuの合計含有量を0.1原子%以下とすることが好ましい。また、Pr/Ndを0.75以下にすることが好ましい。

【0042】加圧状態で結晶化が進行するとき、Ndが5原子%を超えるような高Nd組成の材料を用いても、 $Fe_xB_y/Nd_2Fe_{10-x}B_x$ ナノコンポジット組織が得られる。これは、種々ある準安定相や平衡相の中で Fe_xB_y のギブス自由エネルギーが圧力印加によって相対的に低下し、 Fe_xB_y 相および $Nd_2Fe_{10-x}B_x$ 相が安定化するためと考えられる。圧力を印加しない場合は、Cr等の磁化の大幅な低下を招く元素を添加しないと、 $Fe_xB_y/Nd_2Fe_{10-x}B_x$ ナノコンポジット組織は得られなかった。

【0043】以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。

【原料合金およびその粉末の製造方法】本実施形態では、図1(a)および(b)に示す装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素を含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスをを用いることが好ましい。窒素は希土類

元素と反応しやすいため、不活性ガスとして用いることは好ましくない。

【0044】図1の装置は、真空または不活性ガス雰囲気保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。

【0045】溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置（不図示）を有している。

【0046】急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7と、これによって急冷凝固された原料合金を急冷室2内で破砕する破断機10とを備えている。この装置によれば、溶解、出湯、急冷凝固、破断等を連続かつ平行して実行することができる。このような装置は、例えば特開平8-277403号公報に詳しく記載されている。

【0047】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、8b、および9bとガス排気口1a、2a、8a、および9aとが装置の適切な箇所に設けられている。

【0048】溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0049】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5~2.0mmである。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、溶解室1と急冷室2との間に適当な大きさの圧力差を形成することによって、溶湯21の出湯をスムーズに実行することができる。

【0050】冷却ロール7の表面は例えばクロムめっき層で覆われており、冷却ロール7の直径は例えば300~500mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0051】本装置によれば、例えば合計20kgの原料合金を20~40分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した合金は、破断前においては、厚さ：70~150μm、幅：1.5~6mmの合金薄帯（合金リボン）22であるが、破断装置10によって長さ2~150mm程度の合金薄片23に破砕されたのち、回収機構部9によって回収される。図示している装置例では、回収機構部9に圧縮機11を備え付けており、それによって薄片23を圧縮することができる。

【0052】次に、図1の装置を用いた原料合金の製造方法を説明する。

【0053】まず、一般式が $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_z$ 、 $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_zM_u$ 、または $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_zM_u$ の何れかで表されるナノコンジット磁石用合金の溶湯21を作製し、溶解室1の貯湯容器4に貯える。ここで、R、M、組成比x、y、zおよびuの範囲などは、前述した通りである。

【0054】次に、この溶湯21は出湯ノズル5から水冷ロール7上に出湯され、水冷ロール7との接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度の高精度の制御が可能な方法を用いる必要があり、本実施形態では液体急冷法の一つである片ロール法を用いている。急冷凝固のためには、この他にガスアトマイズ法を用いることも可能である。

【0055】本実施形態では、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^7 K/秒$ とする。冷却速度がこれよりも遅いと、部分的に微結晶組織になったり、準安定な組織相が生成したり、あるいは非晶質であっても短範囲秩序を内包する構造となったりするため、急冷合金がガラス転移を示さなくなる可能性がある。

【0056】上記の冷却速度（ $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^7 K/秒$ ）で合金の温度を $\Delta T1$ だけ低い温度に低下させる。急冷前の合金溶湯21の温度は融点 T_m に近い温度（例えば1200~1300℃）にあるため、合金の温度は冷却ロール7上で T_m から（ $T_m - \Delta T1$ ）にまで低下する。本願発明者の実験によれば、最終的な磁石特性を向上させるという観点から $\Delta T1$ は400~800℃の範囲内にあることが好ましい。

【0057】合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面から合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、本実施形態の場合は0.5~2ミリ秒である。その後、凝固した合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は（ $T_m - \Delta T1 - \Delta T2$ ）に低下する。 $\Delta T2$ は、装置のサイズや雰囲気ガスの圧力によって変化するが、約100℃またはそれ以上である。

【0058】本実施形態では、合金薄帯22の温度が（ $T_m - \Delta T1 - \Delta T2$ ）になった段階で装置内で速やかに破砕工程を実行し、その場で合金薄片23を作製する。そのため、（ $T_m - \Delta T1 - \Delta T2$ ）が合金のガラス遷移温度 T_g よりも低くなるように（ $\Delta T1 + \Delta T2$ ）の大きさを調整することが好ましい。もし、（ $T_m - \Delta T1 - \Delta T2$ ） $\geq T_g$ であれば、合金が軟化した状態にあり、その破断が困難になるからである。凝固合金の破断・粉砕工程を他の装置で別途実行する場合は、合

金温度が室温程度に低下するため、 $(\Delta T_1 + \Delta T_2)$ の大きさを考慮する必要はないが、 T_g は結晶化温度直下にあるため、非晶質合金の品質劣化を回避するには、 $(T_m - \Delta T_1 - \Delta T_2) < T_g$ とすることがより好ましい。

【0059】なお、急冷室2内の絶対圧力は、2～30 kPaの範囲内に設定することが好ましく、3～10 kPaの範囲内に設定することが更に好ましい。このような減圧状態で溶湯21を冷却ローラ7上に流下すれば、溶湯21とローラ7の表面との間に雰囲気ガスがまき込まれるおそれがなくなり、溶湯21の冷却速度を従来より低くしても、冷却状態が均一化され、表面形状の優れた合金薄帯22が得られるからである。これに対して、常圧雰囲気中において、遅い周速度で回転する冷却ローラ上に溶湯21を流下すると、雰囲気ガスが巻き込まれて合金薄帯22の厚みが不均一になったり、冷却速度が不均一になったり、乱流が発生して表面に凹凸が形成されたり、合金薄帯22の表面形状が劣化してしまうおそれがある。

【0060】また、本実施形態のように、急冷凝固工程に引き続いて破碎装置による凝固合金の破碎工程を速やかに実行すれば、長い合金リボンとして冷却ロールから吐き出された急冷合金を比較的狭い空間内でコンパクトに回収することができる。急冷凝固装置と破碎装置とを別構成にすると、いったん急冷合金を長い薄帯として、かさばった状態で収納する必要が生じる。

【0061】破碎装置によって破碎された合金薄片を公知の機械的粉碎装置によって更に粉碎すれば、熱処理工程やその後の成形工程に適した大きさの合金粉末を作製することができる。本実施形態では、パワーミル装置で約850 μm 以下となるまで合金の粗粉碎を行った後、ビンディスミル装置によって粒度が約150 μm となるまで粉碎する。

【焼結方法】以下に、図2を参照しながら、上記原料合金からなるアモルファス粉末に対して行う焼結工程を説明する。図2は、放電プラズマ焼結装置を示している。この装置は、水冷チャンバ26と、その内部に位置する焼結ダイス27と、この焼結ダイス27内の粉体に圧力を与えるための上部パンチ28aおよび下部パンチ28bとを備えている。上部パンチ28aおよび下部パンチ28bは、特殊加圧機構29によって押圧されるとともに、特殊焼結電源31によって粉体に通電を行うことができるように構成されている。特殊焼結電源31は、上部パンチ電極30aおよび下部パンチ30bを介して、ダイス27内の粉体に電力を投じ、放電プラズマを形成する。特殊加圧機構29および特殊焼結電源31は制御装置32によって制御される。

【0062】このような装置を用いて行う放電プラズマ焼結法では、直流電流とパルス電流列とを重ねて流し、それによって、アーク放電に移行する直前の過度アーク

放電現象を利用するため、加圧下で効果的な焼結を行うことができる。より詳しくは、圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、火花放電によって瞬時に発生する高温プラズマのエネルギーを焼結に利用する。そのため、急速昇温が可能であり、原料粉末の粒成長を制御しやすい。このように放電プラズマ焼結法は、短時間で緻密な焼結体を形成するのに適しているため、本発明のようにナノコンポジット結晶質焼結体を作製する上で好適である。

10 【0063】このような装置によって20 MPa以上の圧力をアモルファス粉末に印加すれば、550～750℃程度の焼結温度で良質の焼結磁石を形成することができる。本発明では、一般式が $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z$ 、 $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ 、または $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ の何れかで表されるナノコンポジット磁石用合金を原材料として用いるため、他の鉄系ナノコンポジット磁石用合金を用いる場合に比較して、超急冷法でガラス遷移を示す状態を再現性良く形成しやすいという利点がある。

20 【0064】また、本発明によれば、等方性の磁石材料を用いるため、磁気配向の必要がなく、着磁方向の自由度がある。そのため、極異方性磁石などの特殊な着磁パターンを有す磁石の製造が容易になる。また、等方性磁石であっても、異方性磁石に匹敵するような高い残留磁束密度を持つ焼結磁石を約50 MPa以下の加圧レベルで製造することが可能になる。更に、こうして製造した焼結磁石では、反応性に富む希土類元素を比較的少ない量しか含有していないため、従来の焼結磁石に比較して、優れた耐腐食性を発揮することができる。

30 【0065】以下に、本発明の実施例および比較例を説明する。

【実施例1～4】本実施例では、原料合金として、Nd₈₈Fe₈B₃Co₁Cr₁を用い、絶対圧力が30 kPaのアルゴン雰囲気中で前述の急冷凝固工程を行った。冷却ロールとしては、厚さ5～15 μm のクロムめっき層で覆われた銅合金製ロール（直径：350 mm）を用いた。その銅合金製ロールを5～15 m/秒の周速度で回転しながら、その外周表面上に原料合金の溶湯を流下し、急冷凝固させた。溶湯の温度は輻射温度計で測定したところ、1380℃であった。溶湯は、オリフィスから毎秒10～20 gのレートで直径1.5～1.7 mmにして落下させた。

【0066】こうして得たアモルファス原料合金リボンを850 μm 以下の粒径を持つ粉末に粉碎した後、図2の放電プラズマ焼結装置において加圧状態で加熱した。このとき用いた放電プラズマ焼結装置のダイスはグラファイト製であるが、その表面をBN粉末でコーティングしておいた。原料合金粉末は、49 MPaの圧力を与えた状態で25 K/分の昇温レートで加熱した。その後、550～700℃で約5分間の焼結熱処理を施した。

【0067】上記の加圧焼結によって、表1に示すように、真密度の92～99%までの緻密化が達成された。得られた固有保磁力も十分に高い値を示した。特に、加熱温度が600℃以上650℃以下の場合に高い保磁力*

*が得られた。

【0068】

【表1】

番号	保持温度 (℃)	密度 (Mg/m^3)	相対密度 (%)	残留磁束密度 (テスラ)	固有保磁力 (kA/m)
実施例1	550	6.92	91.9	0.537	287
実施例2	600	6.96	92.4	0.602	474
実施例3	650	7.29	98.8	0.549	422
実施例4	700	7.514	99.9	0.460	230
比較例1	750	7.526	99.9	0.324	72

【比較例1】比較例1では、同一の材料に対して同一の装置を用いて加圧焼結を実行した。比較例1と実施例1～4との差は、比較例1の焼結温度を750℃にした点にある。表1からわかるように比較例の相対密度は高いが保磁力が低い。

【比較例2～5】 $\text{Nd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}$ の結晶化粉末を加圧成形した。この結晶化粉末はガラス※

※軟化しないため、緻密化するには800℃以上の高温で加圧する必要があった。このような高温で焼結した結果、結晶粒が大きく成長してしまい、高い保磁力を発現させることができなかった。

【0069】

【表2】

番号	保持温度 (℃)	時間 (分)	圧力 (MPa)	密度 (Mg/m^3)	相対密度 (%)	残留磁束密度 (テスラ)	固有保磁力 (kA/m)
比較例2	680	10	50	6.00	79.7	0.615	320
比較例3	680	30	50	6.15	81.7	0.580	287
比較例4	680	10	75	6.38	84.7	0.632	279
比較例5	800	10	50	7.33	97.3	0.317	48

【実施例5～15】下記の表3に、実施例5～15の組成と、焼結時の圧力および温度と、得られた磁石の相対密度とを示す。これらの実施例は、ガラス結晶化温度よりも低い温度でガラス遷移を示す金属ガラス状態の急冷凝固合金粉末を用い、図2の装置で加圧焼結を行った。製造条件は実施例1と同様である。表3から、圧力40

MPa以上55MPa以下、焼結温度660℃以上720℃以下の条件で、高い相対密度が得られたことがわかる。

【0070】

【表3】

番号	組成 (at%)	圧力 (MPa)	温度 (°C)	相対密度 (%)
5	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Zr0.5	45	700	99
6	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Nb0.5	45	680	98
7	Nd4.5 Fe76.25 B18.5 Nb0.5 Cu0.25	40	680	98
8	Nd4.5 Fe74 Co2.5 B18.5 Zr0.5	40	700	99
9	Nd4 Fe74.5 Co2.5 B18.5 Nb0.5	40	680	99
10	Nd4 Fe74.25 Co2.5 B18.5 Nb0.5 Cu0.25	49	660	97
11	Pr2 Nd2 Fe77 B18.5 Ti0.5	49	680	98
12	Nd3.5 Dy1 Fe73 Co3 Ga1 B18.5	49	680	98
13	Pr1 Nd3.5 Fe70.5 Co5 Hf1 B19	55	700	98
14	Pr1 Nd4 Fe70 Co5 Ta1 B19	55	700	98
15	Pr1 Nd4 Fe70 Co5 W1 B19	55	720	99

〔比較例6～8〕下記の表4に、比較例6～8の組成 * [0071]
と、焼結時の圧力および温度と、得られた磁石の相対密 〔表4〕
度とを示す。 *

番号	組成 (at%)	圧力 (MPa)	温度 (°C)	相対密度 (%)
6	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Zr0.5	10	700	84
7	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Nb0.5	10	680	74
8	Nd4.5 Fe76.25 B18.5 Nb0.5 Cu0.25	50	480	78

表3および表4を比較すると、次のことがわかる。すなわち、焼結圧力が10MPaの場合、相対密度が90%以下になってしまうため好ましくない。また、焼結温度が500℃を下回ると、たとえ圧力が50MPaであっても、相対密度が80%を下回ってしまう。

〔0072〕以上の実験などから、焼結時に圧力は20MPa以上とし、温度は550℃以上720℃以下にすることが好ましいことがわかった。より好ましい温度範囲は600℃以上650℃以下であると考えられる。

〔0073〕上記実施例で用いた放電プラズマ焼結装置では、通電した電流の大部分がグラファイト型を流れ、それによって、グラファイト型自体を発熱させるものと推定される。従って、グラファイト型の肉厚中心付近の温度が最も高く、グラファイト型の外壁部および内部の原料粉末の温度は、相対的に低くなる。このような温度分布が存在するため、グラファイト型に熱伝対挿入用の穴を開け、その穴から熱伝対を挿入し、できるだけ原料粉末に近い位置での温度計測を実行した。しかしながら、グラファイト型の強度を損なわないようにするた

め、熱伝対を原料粉末と直接に接触させることはできなかった。上記の温度および温度範囲は、このような測定方法で計測した値を示している。

〔0074〕なお、加熱した状態で非晶質粉末への圧力印加を開始しても良く、あるいは、圧力を粉末に印加した状態で加熱を開始しても良い。

〔組成限定理由〕最後に、合金組成の限定理由を説明する。

40 〔0075〕希土類元素Rは、ハード磁性相であるR₂Fe₁₄Bに必須の元素である。本発明でのRは、PrおよびNdの一方または両方の元素を50原子%以上含有し、残部が他のランタン系列元素またはYの一種以上の元素からなる希土類元素である。PrおよびNdの何れか一方の元素は、一軸結晶磁気異方性を持つR₂Fe₁₄Bを生成するために不可欠である。PrおよびNd以外の希土類元素は、適宜任意に選択される。Rの組成比は、2原子%を下回ると保磁力発生効果が少なすぎるので好ましくない。一方、Rの組成比が6原子%を超え
50 と、Fe₁₄B相およびNd₂Fe₁₄B相が生成されず、

17

α -Fe相が主相になってしまうため、保磁力が著しく低下してしまうことになる。以上のことから、Rの組成比xについては、2原子% $\leq x \leq 6$ 原子%であることが好ましい。

【0076】Bは、ソフト磁性相であるFe、Bおよびハード磁性相である $R_2Fe_{1-x}B_x$ の両方にとって必須の元素である。Bの組成比yが16原子%~20原子%の範囲から外れると所要の保磁力が発揮されないため、Bの組成比yについては16原子% $\leq y \leq 20$ 原子%であることが好ましい。更に、Bがこの組成範囲を外れると、融点が上昇し、溶解温度および貯湯容器の保温温度を高める必要が生じ、また、非晶質生成能も低下するので所望の急冷合金組織が得られにくくなる。

【0077】Coは、キュリー温度を向上させることによって磁気特性の温度変化依存性を減少させ、その結果、磁気特性を安定化させるという機能を持つ。また、合金溶湯の粘性を低下させるという機能もあり、溶湯流下レートの安定化にも寄与する。Coの添加割合が0.02原子%を下回ると上記機能が充分に発揮されず、7原子%を超えると磁気特性が低下し始める。Coの添加は、これらの機能を発揮させたい場合に行えば良く、本発明の効果を得る上でCoの添加が不可欠であるわけではない。Coを添加する場合は、上述の理由から、その組成比zについて0.2原子% $\leq z \leq 7$ 原子%が成立することが好ましい。

【0078】Mは、保磁力をできるだけ増加させたい場合などに添加する。Mの添加割合が0.01原子%を下回ると、保磁力増加が充分に観察されず、Mの添加割合が7原子%を超えると、磁化が低下する。従って、Mを添加する場合は、その組成比uについて、0.1原子% $\leq z \leq 7$ 原子%が成立することが好ましい。Mの中で、Crは保磁力増加の他に耐食性向上の効果も発揮する。また、Cu、Au、Agは結晶化熱処理工程での適正温度範囲を拡大する効果がある。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、一般式が $Fe_{100-x-y-z-u}R_xB_yCo_zM_u$ 、 $Fe_{100-x-y-z}R_xB_yCo_z$ 、 $Fe_{100-x-y-u}R_xB_yM_u$ 、または $Fe_{100-x-y-z-u}R_xB_yCo_zM_u$ の何れかで表されるナノコンジット磁石用合金の急冷合金が示す軟化現象を利用し、低圧・低温状態で急冷合金を固

18

い密度の焼結磁石を製造することができる。このため、工業化・量産化に適しており、高密度高性能のナノコンジット結晶質焼結磁石を低コストで提供することが可能になる。

【0080】本発明によれば、ホットプレス、HIP、シースに封じた粉末の温間押し出しなどの工業的に利用しやすい加圧焼結法を用いて、等方性磁石であっても異方性磁石に匹敵するような高い残留磁束密度を持つ焼結磁石を提供できる。

10 【図面の簡単な説明】

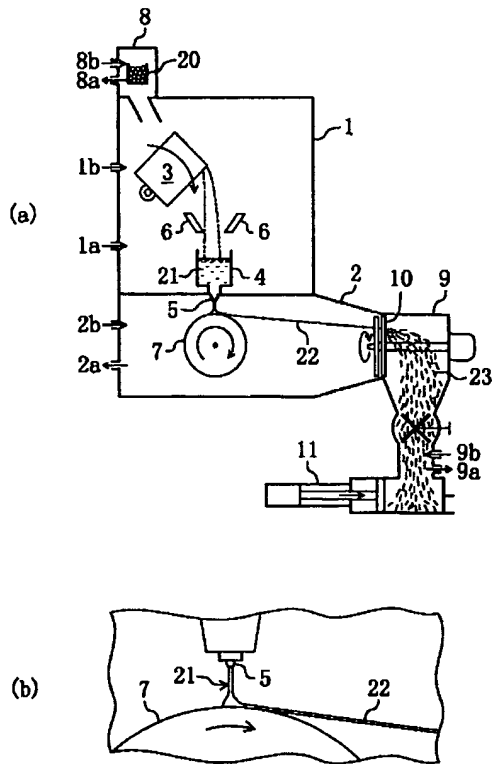
【図1】(a)は、本発明によるナノコンジット磁石用原料合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、(b)は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【図2】本発明に好適に用いられ得る放電プラズマ焼結装置の構成を示す図である。

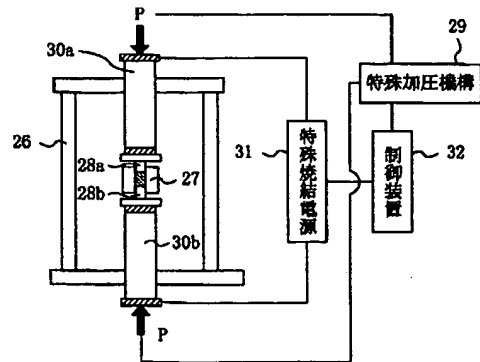
【符号の説明】

- 1b、2b、8b、および9b 雰囲気ガス供給口
- 1a、2a、8a、および9a ガス排気口
- 1 溶解室
- 2 急冷室
- 3 溶解炉
- 4 貯湯容器
- 5 出湯ノズル
- 6 ロート
- 7 回転冷却ロール
- 10 破断機
- 11 圧縮機
- 21 溶湯
- 22 合金薄帯
- 23 合金薄片
- 26 水冷チャンバ
- 27 焼結ダイス
- 28a 上部パンチ
- 28b 下部パンチ
- 29 特殊加圧機構
- 30a 上部パンチ電極
- 30b 下部パンチ電極
- 31 特殊焼結電源
- 32 制御装置

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
H 0 1 F 1/053
41/02

識別記号

F I
H 0 1 F 41/02
1/04

ターム(参考)

G
H

(72)発明者 重本 恭孝
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(72)発明者 村上 嘉一
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

F ターム(参考) 4K017 AA04 AA06 BA09 CA07 DA04
EC02 FA02
4K018 AA31 AB04 AD12 BA13 BB04
BB06 BC01 BC11 BD01 CA13
DA25 DA45 EA22 KA43
5E040 AA04 AA19 BD00 BD01 CA01
HB03 HB07 HB15 HB17 NN01
NN06 NN17 NN18
5E062 CD04 CE01 CE04 CG02 CG03

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A general formula $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{B}_y$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z$, It is the raw material alloy for nano composite magnets expressed with $\text{Fe}_{100-x-y-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{M}_u$ or $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$. R contains the element of either Pr or Nd and both more than 50 atom %. They are the rare earth elements with which the remainder consists of other lanthanides or an element more than a kind of Y. M aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, nickel, Cu, Ga, Zr, It is an element more than a kind chosen from the group which consists of Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pt, Pb, Au, and Ag. The presentation ratio x, and y, z and u $x \leq 1$ atom % ≤ 7 atom %, $y \leq 15$ atom % ≤ 20 atom %, It is the nano composite crystalline substance sintered magnet formed from the end of a super-quenching alloy powder $z \leq 0.2$ atom % ≤ 7 atom % and 0.01 atom % $\leq u \leq 7$ atom % are satisfied. The nano composite crystalline substance sintered magnet characterized by containing a Fe_3B compound phase and an $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system compound phase, for the diameter of crystal grain being 5nm or more 100nm or less, and a consistency being 92% or more of true density.

[Claim 2] The nano composite crystalline substance sintered magnet according to claim 1 characterized by including Nd more than 4 atom %.

[Claim 3] The nano composite crystalline substance sintered magnet according to claim 1 or 2 characterized by Pr/Nd being 0.75 or less.

[Claim 4] The nano composite crystalline substance sintered magnet of any of claims 1-3 characterized by the sum total content of Cu, Ag, and Au being below 0.1 atom %, or one publication.

[Claim 5] The nano composite crystalline substance sintered magnet of any of claims 1-4 characterized by the content of at least a kind of element chosen from the group which consists of Si, Ti, V, Cr, Zr, and Nb being more than 0.5 atom %, or one publication.

[Claim 6] A general formula $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{B}_y$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z$, $\text{Fe}_{100-x-y-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{M}_u$ or $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ (R contains the element of either Pr

or Nd and both more than 50 atom %) They are the rare earth elements with which the remainder consists of other lanthanides or an element more than a kind of Y. M aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, nickel, Cu, Ga, Zr, It is an element more than a kind chosen from the group which consists of Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pt, Pb, Au, and Ag. The presentation ratio x, and y, z and u $x \leq 1$ atom % ≤ 7 atom %, $y \leq 15$ atom % ≤ 20 atom %, It is the manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet formed from the end of a super-quenching alloy powder expressed. $z \leq 0.2$ atom % ≤ 7 atom % and 0.01 atom % $\leq u \leq 7$ atom % -- being satisfied -- The rapid solidification of the molten metal of the alloy which serves as a raw material of said nano composite magnet powder with the melt quenching method using a cooling roller is carried out. The process which generates the rapid solidification alloy in the metallic glass condition which shows glass transition at temperature lower than crystallization temperature by it, The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet which includes the process which sinters by impressing the pressure of 80 or less MPas to the powder of the rapid solidification alloy in said metallic glass condition.

[Claim 7] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet according to claim 6 which impresses the pressure of 20 or more MPas at the temperature which is in the 550-degree-C or more range of 720 degrees C or less to the powder of the rapid solidification alloy in said metallic glass condition in said sintering process, and carries out shaping solidification.

[Claim 8] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet according to claim 6 which heats to the temperature in the 550-degree-C or more range of 720 degrees C or less, and is crystalized while impressing the pressure of 20 or more MPas to the powder of the rapid solidification alloy in said metallic glass condition in said sintering process.

[Claim 9] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet any of claims 6-8 to which a Fe_3B compound phase and an $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system compound phase are contained, and the diameter of crystal grain is characterized by forming 5nm or more metal texture whose consistency it is 100nm or less and is 92% or more of true density in said sintering process, or one publication.

[Claim 10] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet any of claims 6-9 which perform said rapid solidification process in a reduced pressure ambient atmosphere, or one publication.

[Claim 11] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet according to claim 10 which sets the absolute pressure of said reduced pressure ambient atmosphere to 70 or less kPas.

[Claim 12] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet any of claims 6-11 which carry out the cooling rate of said alloy to more than a 5×10^5 K/second in said rapid solidification process, or one publication.

[Claim 13] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet any of claims 6-12 characterized by including Nd more than 4 atom %, or one publication.

[Claim 14] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet any of claims 6-13 characterized by Pr/Nd being 0.75 or less, or one publication.

[Claim 15] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet any of claims 6-14 characterized by the sum total content of Cu, Ag, and Au being below 0.1 atom %, or one publication.

[Claim 16] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet any of claims 6-15 characterized by the content of at least a kind of element chosen from the group which consists of Si, Ti, V, Cr, Zr, and Nb being more than 0.5 atom %, or one publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nano composite crystalline substance sintered magnet with which the microcrystal of a

Fe₃B compound and the microcrystal of a Fe-R-B system compound were intermingled, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] A Fe₃B/R₂Fe₁₄B system nano composite magnet is a magnet which the Fe₃B microcrystal which is a soft magnetism phase, and the R₂Fe₁₄B microcrystal which is a hard magnetism phase were distributed over homogeneity, and both combined magnetically by the exchange interaction. These microcrystals have the size of magnetic property die-length (thickness and exchange length of magnetic domain wall) extent, and since they constitute the organization (nano composite organization) which both the microcrystals phase compound-ized, they are called the "nano composite magnet."

[0003] A nano composite magnet can demonstrate the magnet property which was excellent with magnetic association with a hard magnetism phase, though a soft magnetism phase is included. Specifically the ferromagnetic high phase of magnetization and the high hard magnetism phase of a crystal magnetic anisotropy can be combined, and the new magnet ingredient of high magnetization can be formed, and the soft magnetic material which equalized the crystal magnetic anisotropy spatially and made coercive force low can also be formed.

[0004] Moreover, the content of rare earth elements is low stopped as a whole as a result of existence of the soft magnetism phase which does not contain rare earth elements, such as Nd. This is convenient, also when reducing a magnetic manufacturing cost and supplying a magnet to stability.

[0005] Once such a nano composite magnet quenches the fused raw material alloy and makes it amorphous by it, it is manufactured using the approach of depositing a microcrystal, by heat treatment.

[0006] The alloy of an amorphous state is produced using melt spinning techniques, such as the piece rolling method, and that [its] of **** is common. A melt spinning technique flows down a molten metal-like raw material alloy on the periphery front face of the rotating cooling roller, and makes a raw material alloy quench and solidify, when only a cooling roller and a short time contact a molten metal-like raw material alloy. When based on this approach, control of a cooling rate is performed by adjusting the peripheral velocity of a cooling roller.

[0007] The alloy which solidified and is separated from a cooling roller becomes the ribbon (thin band) configuration prolonged thinly and for a long time in the peripheral-velocity direction. After crushing and flake-izing this alloy thin band with a fracture machine, disintegration of it is ground and carried out to finer size by the grinder.

[0008] Then, heat treatment for crystallization is performed. A Fe_3B microcrystal and an $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ microcrystal will be generated by this heat treatment, and both will be magnetically combined by the exchange interaction.

[0009] Invention-in-this-application persons have proposed carrying out joint shaping solidification and using the magnet ingredient as a bond magnet with a resin binder, while improving the magnetic properties of a $\text{Fe}_3\text{B}/\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system nano composite magnet ingredient. The $\text{Fe}_3\text{B}/\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system nano composite magnet ingredient is easy to manufacture as compared with a $\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system nano composite magnet ingredient or a $\text{Fe}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ system nano composite magnet, and fits industrialization. It is easy to produce the point that the cooling rate when this reason quenching the molten metal of a raw material alloy in the case of the latter ingredient is large, and grain growth of Fe, and originates in the point that control of heat treatment is difficult.

[0010] As mentioned above, since it was manufactured by super-quenching methods, such as a melt spinning technique, the conventional nano composite magnet was processed the shape of a flake, and in the shape of powder, and was used as an ingredient of a resin bond magnet. Even if it fabricated such a resin bond magnet by the high voltage force of 1GPa extent, the space factor of the magnet ingredient part occupied in a bond magnet was about at most 85%. Consequently, even if the nano composite magnet itself was the ingredient in which high magnetization is shown, it was difficult to raise the magnetization as the whole bond magnet.

[0011] Since the consolidation of the sintered magnet is fully carried out as compared with a bond magnet, if a sintered magnet can be manufactured from a nano composite magnet ingredient, it can make high magnetization of a nano composite magnet ingredient discover effectively. However, since the nano structure of a nano composite crystal has low thermal stability, if heat treatment for sintering is performed to a nano composite magnet ingredient, crystal growth will be promoted and magnetic properties will deteriorate.

[0012] For this reason, manufacturing a sintered magnet from a nano composite magnet ingredient using a pressure-sintering technique is proposed. It becomes possible to manufacture the aperiodic compass by which the consolidation was carried out, without according to this technique, degrading the high magnetic properties which a nano composite crystal has, since heat treatment conditions required for sintering can be eased.

[0013] The following techniques are proposed as an approach of

manufacturing a nano composite crystalline substance magnet using such a pressure-sintering technique.

[0014] Wada etc. has reported the technique which bulk-izes the end of an alloy powder by hot press sintering (IEEE. Trans. Magn. 26 (1990) 2601). According to this technique, the Nd-Fe-B bulk-like magnet which has high coercive force with isotropy can be manufactured. However, the magnet reported carries out heating sintering of the Nd₁₃Co₁₆B₆Fe₆₅ crystallization powder by 20MPa(s), and 13 atom % extent also contains Nd. The residual magnetic flux density of this magnet is about only 70% of a residual magnetic flux density of an anisotropy sintered magnet.

[0015] Lee etc. has reported the technique used as an anisotropic magnet by the plastic deformation between **, after carrying out pressure sintering of the crystallization flake of Nd₁₃(Fe 0.95B_{0.05})₈₇ at 103MPa(s) and 700 degrees C (Appl. Phys. Lett. 46 (185) 790). According to this approach, since 2 of a hot press sintering process and the plastic deformation process between ** processes are needed, a manufacturing cost will increase. Moreover, in the case of an anisotropic magnet, in order to show a high magnet property only in an one direction, it becomes difficult to obtain what has a complicated magnetization pattern like a polar anisotropy ring magnet.

[0016] Grungerger etc. measured the plastic deformation behavior between ** of a solidification Plastic solid using trade name MQP-A and MQP-B. Consequently, flow stress being proportional to the 1-/cube of deformation velocity, and increasing in proportion to the 1-/cube of the diameter of crystal grain and decreasing in proportion to the inverse number of molding temperature were shown (J. Alloys and Compounds 257 (1997) 293).

[0017] The islet etc. has reported the technique which carries out pressure sintering of the amorphous alloy-powder end of Fe₈₈Co₂₀Nb₂Nd₅B₅ and Fe₆₆Co₂₀Nb₂Nd₇B₅ at 636MPa(s) and 600 degrees C (Japan Institute of Metals spring convention lecture number 167 in the 1998 fiscal year). This technique uses the phenomenon softened mechanically, in case the amorphous alloy-powder end of the above-mentioned magnet ingredient crystallizes.

[0018] In addition, as an approach of manufacturing a permanent magnet bulk object by the warm working method, it confines in the sheath other than hot pressing, and there is the approach of extruding between ** and carrying out. This approach is used for manufacture of a Mn-aluminum-C magnet for the purpose of the formation of the different direction.

[0019]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above-mentioned

conventional technique by an islet etc., it is pressurizing by the high pressure of 500 or more MPas using the powder in an amorphous condition. The technique of requiring such high voltage will not be suitable for industrialization and fertilization, and will raise a manufacturing cost. [0020] This invention is made in view of these many points, and the main object is in offering the nano composite crystalline substance sintered magnet of high density high performance suitable for industrialization by low cost.

[0021]

[Means for Solving the Problem] The nano composite crystalline substance sintered magnet by this invention A general formula $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{By}$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{ByCo}_z$, It is the raw material alloy for nano composite magnets expressed with $\text{Fe}_{100-x-y-u}\text{R}_x\text{ByMu}$ or $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{ByCo}_z\text{Mu}$. R contains the element of either Pr or Nd and both more than 50 atom %. They are the rare earth elements with which the remainder consists of other lanthanides or an element more than a kind of Y. M aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, nickel, Cu, Ga, Zr, It is an element more than a kind chosen from the group which consists of Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pt, Pb, Au, and Ag. The presentation ratio x, and y, z and u $x \leq 1$ atom % ≤ 7 atom %, $y \leq 15$ atom % ≤ 20 atom %, It is the nano composite crystalline substance sintered magnet formed from the nano composite magnet powder with which are satisfied of $z \leq 0.2$ atom % ≤ 7 atom % and 0.01 atom % $\leq u \leq 7$ atom %. A Fe_3B compound phase and an $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system compound phase are contained, the diameter of crystal grain is 5nm or more 100nm or less, and it is characterized by a consistency being 92% or more of true density.

[0022] The manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet by this invention A general formula $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{By}$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{ByCo}_z$, $\text{Fe}_{100-x-y-u}\text{R}_x\text{ByMu}$ or $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{ByCo}_z\text{Mu}$ (R contains the element of either Pr or Nd and both more than 50 atom %) They are the rare earth elements with which the remainder consists of other lanthanides or an element more than a kind of Y. M aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, nickel, Cu, Ga, Zr, It is an element more than a kind chosen from the group which consists of Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pt, Pb, Au, and Ag. The presentation ratio x, and y, z and u $x \leq 1$ atom % ≤ 7 atom %, $y \leq 15$ atom % ≤ 20 atom %, It is the manufacture approach of the nano composite crystalline substance sintered magnet formed from the end of a super-quenching alloy powder expressed. $z \leq 0.2$ atom % ≤ 7 atom % and 0.01 atom % $\leq u \leq 7$ atom % -- being satisfied -- The rapid solidification of the molten metal of the alloy which serves as a raw material of said nano composite magnet powder with the melt quenching method using a cooling roller is carried out. The process which generates the rapid

solidification alloy in the metallic glass condition which shows glass transition at temperature lower than crystallization temperature by it, and the process which sinters by impressing the pressure of 80 or less MPas to the powder of the rapid solidification alloy in said metallic glass condition are included.

[0023] In said sintering process, it is desirable to impress the pressure of 20 or more MPas and to carry out shaping solidification at the temperature which is in the 550-degree-C or more range of 720 degrees C or less to the powder of the rapid solidification alloy in said metallic glass condition.

[0024] In said sintering process, you may heat and crystallize to the temperature in the 550-degree-C or more range of 750 degrees C or less, impressing the pressure of 20 or more MPas to the powder of the rapid solidification alloy in said metallic glass condition.

[0025] In said sintering process, a Fe₃B compound phase and an R₂Fe₁₄B system compound phase are contained, the diameter of crystal grain is 5nm or more 100nm or less, and it is desirable that the metal texture whose consistency is 92% or more of true density is formed.

[0026] It is desirable to perform said rapid solidification process in a reduced pressure ambient atmosphere.

[0027] It is desirable to set absolute pressure of said reduced pressure ambient atmosphere to 70 or less kPas.

[0028] In said rapid solidification process, it is desirable to carry out the cooling rate of said alloy to more than a 5x10⁵K/second.

[0029] It is desirable that Nd more than 4 atom % is included as rare earth elements.

[0030] It is desirable that Pr/Nd is 0.75 or less.

[0031] It is desirable that the sum total content of Cu, Ag, and Au is below 0.1 atom %.

[0032] It is desirable that the content of at least a kind of element chosen from the group which consists of Si, Ti, V, Cr, Zr, and Nb is more than 0.5 atom %.

[0033]

[Embodiment of the Invention] In this invention, after a general formula produces the molten metal of the alloy for nano composite magnets expressed with any of Fe_{100-x-y}R_xBy, Fe_{100-x-y-z}R_xByCo_z, Fe_{100-x-y-u}R_xByMu, or Fe_{100-x-y-z-u}R_xByCo_zMu they are, the alloy molten metal is quenched and solidified. Then, the powder of a coagulation alloy is pressurized and sintered and a sintered magnet is manufactured.

[0034] It is the rare earth elements with which R contains the element of either Pr or Nd and both more than 50 atom %, and the remainder

consists of other lanthanides or an element more than a kind of Y here, and M is an element more than a kind chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, nickel, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pt, Pb, Au, and Ag. The presentation ratio x, and y, z and u satisfy $x \leq 1$ atom % ≤ 7 atom %, $y \leq 15$ atom % ≤ 20 atom %, $z \leq 0.2$ atom % ≤ 7 atom %, and 0.01 atom % $\leq u \leq 7$ atom %.

[0035] The amorphous alloy with which the invention-in-this-application person did the rapid solidification of the above-mentioned alloy molten metal, and got it found out temperature lower than crystallization temperature showing glass transition, and softening. an invention-in-this-application person uses this softening phenomenon -- comparatively -- alike -- low temperature -- it thinks that the Fe₃B/R₂Fe₁₄B system nano composite crystalline substance sintered magnet which is a low pressure and was excellent in magnetic properties can be manufactured, and came to hit on an idea of this invention. In addition, below at crystallization temperature, the amorphous alloy obtained depending on an alloy presentation or the cooling rate of an alloy molten metal does not show glass transition, and does not always become soft. Since a softening phenomenon cannot be used when an amorphous alloy does not show glass transition, it is necessary to raise the pressure and/or temperature at the time of sintering.

[0036] It is desirable to carry out the cooling rate on the occasion of the cooling coagulation of an alloy molten metal more than a 5×10^5 K/second. If a cooling rate becomes more than a 5×10^5 K/second, the quenching alloy of the above-mentioned presentation will be in a nearly perfect amorphous state. In that case, since there are very few sites which the ununiformity nucleus of Fe₃B generates, the crystal grain of Fe₃B becomes easy to grow by the next heat treatment process greatly. Consequently, according to the conventional sintering approach, possibility that it becomes impossible to be unable to form the detailed crystalline structure, but for coercive force etc. to decline, and to demonstrate outstanding magnetic properties is strong. However, in this invention, since the sintering process heated where the pressure of 20 or more MPas is applied is performed, as compared with the case where it does not pressurize, solidification shaping can be attained at lower temperature and magnetic-properties degradation by crystal growth can be avoided. Moreover, since crystal growth can be controlled as a result of being able to shorten sintering time amount substantially if pressure sintering is performed with a discharge plasma sintering process so that it may mention later, more excellent magnetic properties can be acquired.

[0037] When a cooling rate is too slow, a quenching alloy stops in

addition, showing glass transition (if for example, under a $5 \times 10^5 \text{K/second}$ coming). If it becomes so, since the property to soften will be lost, the consolidation in the low voltage force becomes difficult.

[0038] The raw material alloy used by this invention has metallic glass structure, before receiving heat treatment for crystallization and solidification shaping, and it does not show long-distance periodic order nature. According to the experiment of an invention-in-this-application person, by adjusting the cooling rate of an alloy molten metal as mentioned above, a metallic glass-like alloy can be formed and it becomes possible to demonstrate the magnetic properties which were extremely excellent with subsequent heat treatment.

[0039] In addition, crystallization of Fe_3B is usually produced at the temperature of 590–600 degrees C. With progress of crystallization of Fe_3B , rare earth elements, such as Nd, can begin to come to the amorphous field around Fe_3B , and the presentation of the part approaches $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Consequently, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ is crystallized, without needing long-distance atomic diffusion, in spite of being a ternary compound with complicated structure. Only about 20–90 degrees C of the temperature which $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crystallizes are higher than the temperature which crystallization of Fe_3B completes, and it is about 610–690 degrees C.

[0040] Si, Ti, V, Cr, Zr, or Nb serves to raise the crystallization temperature of Fe_3B . Therefore, when Si, Ti, V, Cr, Zr, or Nb is added, the formed quenching alloy comes to show glass transition clearly. It is desirable that the content of at least a kind of element chosen from the group which consists of Si, Ti, V, Cr, Zr, and Nb is more than 0.5 atom %.

[0041] On the other hand, Cu, Ag, Au, or Pr serves to reduce the crystallization temperature of Fe_3B . Therefore, little direction of the addition of Cu, Ag, Au, and Pr is desirable. For this reason, it is desirable to make the sum total content of Cu, Ag, and Au below into 0.1 atom %. Moreover, it is desirable to make Pr/Nd or less into 0.75.

[0042] When crystallization advances in the state of application of pressure, even if it uses an ingredient of a high Nd presentation with which Nd exceeds pentatomic %, a $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nano composite organization is obtained. The Gibbs free energy of Fe_3B falls relatively by pressure impression in the metastable phase which exists variously, or a balanced phase, and this is considered for Fe_3B phase and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase to be stable. When a pressure was not impressed, unless it added the element which causes sharp lowering of magnetization, such as Cr, the $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nano composite organization was not obtained.

[0043] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained, referring to a drawing.

With the [manufacture approach of raw material alloy and its powder] book operation gestalt, a raw material alloy is manufactured using the equipment shown in drawing 1 (a) and (b). In order to prevent oxidation of the raw material alloy containing the rare earth elements which are easy to oxidize, an alloy production process is performed in an inert gas ambient atmosphere. As inert gas, it is desirable to use rare gas, such as helium or an argon. In order that nitrogen may tend to react with rare earth elements, using as inert gas is not desirable.

[0044] The equipment of drawing 1 held the vacuum or the inert gas ambient atmosphere, and is equipped with the dissolution room 1 and the quenching room 2 of the raw material alloy which can adjust the pressure.

[0045] The dissolution room 1 is equipped with the fusion furnace 3 which dissolves the raw material 20 blended so that it might become a desired magnet alloy presentation at an elevated temperature, the hot-water-storing container 4 which has the tapping nozzle 5 at the pars basilaris ossis occipitalis, and the combination feeding equipment 8 for supplying a feed ingredient in a fusion furnace 3, controlling atmospheric penetration. The hot-water-storing container 4 stores the molten metal 21 of a raw material alloy, and has the heating apparatus (un-illustrating) which can maintain the tapping temperature on predetermined level.

[0046] The quenching room 2 is equipped with the revolution cooling roller 7 for carrying out the rapid solidification of the molten metal 21 which came out of the tapping nozzle 5, and the fracture machine 10 which crushes the raw material alloy in which rapid solidification was carried out by this in the quenching room 2. According to this equipment, it can continue and be parallel and the dissolution, tapping, rapid solidification, fracture, etc. can be performed. Such equipment is indicated in detail by JP, 8-277403, A.

[0047] In this equipment, the ambient atmosphere in the dissolution room 1 and the quenching room 2 and its pressure are controlled by the predetermined range. Therefore, controlled atmosphere feed hopper 1b, 2b, 8b and 9b, and the flueing openings 1a, 2a, 8a, and 9a are formed in the suitable part of equipment.

[0048] A fusion furnace 3 can be tilted and pours in a molten metal 21 suitably in the hot-water-storing container 4 through a funnel 6. A molten metal 21 is heated by non-illustrated heating apparatus in the hot-water-storing container 4.

[0049] The tapping nozzle 5 of the hot-water-storing container 4 is

arranged at the septum of the dissolution room 1 and the quenching room 2, and makes the front face of a cooling roller 7 in which it is located caudad flow down the molten metal 21 in the hot-water-storing container 4. The diameter of an orifice of the tapping nozzle 5 is 0.5-2.0mm. Although a molten metal 21 stops being able to flow easily in the inside of the tapping nozzle 5 when the viscosity of a molten metal 21 is large, ** which performs tapping of a molten metal 21 smoothly is made by forming the pressure differential of magnitude suitable between the dissolution room 1 and the quenching room 2.

[0050] The front face of a cooling roller 7 is covered for example, in the chrome plating layer, and the diameter of a cooling roller 7 is 300-500mm. The water-cooled capacity of a water cooler established in the cooling roller 7 is computed and adjusted according to the coagulation latent heat and the amount of tapping per unit time amount.

[0051] According to this equipment, the rapid solidification of a total of the 20kg raw material alloy can be carried out, for example in 20 - 40 minutes. In this way, before fracture, although the formed alloy is the alloy thin band (thickness:70-150micrometer and width-of-face:1.5-6mm) (alloy ribbon) 22, after being crushed by the alloy flake 23 with a die length of about 2-150mm with fracture equipment 10, they are collected by the recovery device section 9. In the example of equipment currently illustrated, the recovery device section 9 is equipped with the compressor 11, and a flake 23 can be compressed by it.

[0052] Next, the manufacture approach of the raw material alloy using the equipment of drawing 1 is explained.

[0053] First, a general formula produces the molten metal 21 of the alloy for nano composite magnets expressed with any of $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{B}_y$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z$, $\text{Fe}_{100-x-y}\text{uR}_x\text{B}_y\text{Mu}$, or $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{uR}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{Mu}$ they are, and stores in the hot-water-storing container 4 of the dissolution room 1. Here, R, M, the presentation ratio x, the range of y, z, and u, etc. are as having mentioned above.

[0054] Next, tapping of this molten metal 21 is carried out on the water-cooled roll 7 from the tapping nozzle 5, and contact on the water-cooled roll 7 quenches it, and it is solidified. It is necessary to use the approach of controlling the high degree of accuracy of a cooling rate as the rapid solidification approach, and the piece rolling method which is one of the melt quenching methods is used with this operation gestalt. For rapid solidification, it is also possible to use the gas atomizing method in addition to this.

[0055] Let a cooling rate be a $5 \times 10^5 - 5 \times 10^7 \text{K/second}$ on the occasion of the cooling coagulation of a molten metal 21 with this operation gestalt.

Since a tissue phase metastable in becoming a microcrystal organization selectively generates, or it will become the structure of connoting short range order even if amorphous if a cooling rate is slower than this, a quenching alloy may stop showing glass transition.

[0056] Only T_1 reduces the temperature of an alloy to low temperature with the above-mentioned cooling rate ($5 \times 10^5 - 5 \times 10^7 \text{K/second}$). Since the temperature of the alloy molten metal 21 before quenching is in the temperature (for example, 1200-1300 degrees C) near the melting point T_m , the temperature of an alloy falls to $(T_m - T_1)$ from T_m on a cooling roller 7. According to the experiment of an invention-in-this-application person, it is desirable that T_1 is within the limits of 400-800 degrees C from a viewpoint of raising a final magnet property.

[0057] The time amount by which the molten metal 21 of an alloy is cooled with a cooling roller 7 is equivalent to time amount after an alloy contacts from the periphery front face of the rotating cooling roller 7 until it separates, and, in the case of this operation gestalt, it is 0.5 - 2 ms. Then, the solidified alloy separates from a cooling roller 7, and flies the inside of an inert atmosphere. As a result of heat's being taken by the controlled atmosphere while the alloy is flying with thin band-like one, the temperature falls to $(T_m - T_1 - T_2)$. Although T_2 change with the size of equipment, or the pressures of a controlled atmosphere, they are about 100 degrees C or more than it.

[0058] With this operation gestalt, the temperature of the alloy thin band 22 performs a crushing process promptly within equipment in the phase set to $(T_m - T_1 - T_2)$, and produces the alloy flake 23 on that spot. Therefore, it is desirable to adjust so that the magnitude to which $(T_m - T_1 - T_2)$ becomes lower than the glass transition temperature T_g of an alloy $(T_1 + T_2)$. It is because it will be in the condition that the alloy became soft and the fracture will become difficult, if it is $\geq (T_m - T_1 - T_2) T_g$. When performing fracture / grinding process of a coagulation alloy separately with other equipments, in order for alloy temperature to fall to room temperature extent, it is not necessary to take the magnitude of $(T_1 + T_2)$ into consideration but, and since it is directly under crystallization temperature, in order to avoid quality degradation of an amorphous alloy, as for T_g , being referred to as $< (T_m - T_1 - T_2) T_g$ is more desirable.

[0059] In addition, as for the absolute pressure in the quenching room 2, it is desirable to set up within the limits of 2-30kPa, and it is still more desirable to set up within the limits of 3-10kPa. It is because the alloy thin band 22 which the cooling condition was equalized and was excellent in the shape of surface type will be obtained even if a

possibility that a controlled atmosphere may be wound between a molten metal 21 and the front face of a roller 7 disappears and it makes the cooling rate of a molten metal 21 lower than before if it flows down a molten metal 21 on the cooling roller 7 in the state of such reduced pressure. On the other hand, when it flows down a molten metal 21 on the cooling roller which rotates with a late peripheral velocity in an ordinary pressure ambient atmosphere, a controlled atmosphere is involved in, the thickness of the alloy thin band 22 becomes an ununiformity, or a cooling rate becomes an ununiformity, or a turbulent flow occurs and there is [**** / that irregularity is formed in a front face] a possibility that the shape of surface type of the alloy thin band 22 may deteriorate.

[0060] Moreover, if it continues at a rapid solidification process and the crushing process of the coagulation alloy by shredding equipment is promptly performed like this operation gestalt, the quenching alloy breathed out from the cooling roller as a long alloy ribbon is recoverable in a compact in space narrow in comparison. If rapid solidification equipment and shredding equipment are made another configuration, it will be necessary to once contain it in the condition of having been bulky, using a quenching alloy as a long thin band.

[0061] If well-known mechanical grinding equipment grinds further the alloy flake crushed by fracture equipment, the alloy-powder end of the magnitude suitable for a heat treatment process or a subsequent forming cycle is producible. With this operation gestalt, it grinds after performing coarse grinding of an alloy until it is set to about 850 micrometers or less with power mill equipment until grain size is set to about 150 micrometers with pin disc mill equipment.

The sintering process carried out to the amorphous powder which consists of the above-mentioned raw material alloy to below the [sintering approach] while referring to drawing 2 is explained. Drawing 2 shows discharge plasma sintering equipment. This equipment is equipped with up punch 28a for giving a pressure to the fine particles in the water-cooled chamber 26, the sintering dice 27 located in that interior, and this sintering dice 27, and lower punch 28b. Up punch 28a and lower punch 28b are constituted so that it can energize to fine particles according to the special sintering power source 31, while being pressed by the special application-of-pressure device 29. Through up punch electrode 30a and lower punch 30b, the special sintering power source 31 invests power in the fine particles in a dice 27, and forms the discharge plasma. The special application-of-pressure device 29 and the special sintering power source 31 are controlled by the control unit 32.

[0062] In the discharge plasma sintering process performed using such equipment, since an excessive arc discharge phenomenon just before shifting a direct current and a pulse current train to arc discharge by the sink and it in piles is used, effective sintering can be performed under application of pressure. In more detail, direct pulse-like electrical energy is supplied to a green compact particle gap, and the energy of the high-temperature plasma generated by spark discharge in an instant is used for sintering. Therefore, rapid temperature up is possible and it is easy to control grain growth of raw material powder. Thus, since the discharge plasma sintering process is suitable for forming a precise sintered compact for a short time, when producing a nano composite crystalline substance sintered compact like this invention, it is suitable.

[0063] If the pressure of 20 or more MPas is impressed to amorphous powder with such equipment, a good sintered magnet can be formed at the sintering temperature of about 550-750 degrees C. In this invention, in order that a general formula may use the alloy for nano composite magnets expressed with any of $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{B}_y$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z$, $\text{Fe}_{100-x-y-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Mu}$, or $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{Mu}$ they are as a raw material, there is an advantage of being easy to form the condition which shows glass transition with a super-quenching method with sufficient repeatability as compared with the case where other alloys for iron system nano composite magnets are used.

[0064] Moreover, according to this invention, in order to use an isotropic magnet ingredient, there is no need for magnetic orientation and there is a degree of freedom of the magnetization direction. Therefore, manufacture of a magnet with special magnetization patterns, such as a polar anisotropy magnet, becomes easy. Moreover, even if it is an isotropic magnet, it becomes possible to manufacture a sintered magnet with a high residual magnetic flux density which is equal to an anisotropic magnet on the application-of-pressure level of about 50 or less MPas. Furthermore, in the sintered magnet manufactured in this way, since only the comparatively small amount contains the rare earth elements which are rich in reactivity, the outstanding corrosion resistance can be demonstrated as compared with the conventional sintered magnet.

[0065] Below, the example and the example of a comparison of this invention are explained.

In [examples 1-4] this example, absolute pressure performed the above-mentioned rapid solidification process in the argon ambient atmosphere of 30kPa(s), using $\text{Nd}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{B}_{18.5}\text{Co}_5\text{Cr}_5$ as a raw material alloy. As a

cooling roller, the roll made from a copper alloy (diameter: 350mm) covered in the chrome plating layer with a thickness of 5-15 micrometers was used. The rapid solidification of the molten metal of a raw material alloy was flowed down it and carried out on the periphery front face, rotating the roll made from a copper alloy with the peripheral velocity of 5-15m/second. When the temperature of a molten metal was measured with the emission pyrometer, it was 1380 degrees C. The molten metal dropped the diameter of 1.5-1.7mm by carrying out at the rate of per second 10-20g from the orifice.

[0066] In this way, after grinding the obtained amorphous raw material alloy ribbon to powder with the particle size of 850 micrometers or less, in the discharge plasma sintering equipment of drawing 2, it heated in the state of application of pressure. Although the dice of the discharge plasma sintering equipment used at this time was a product made from graphite, that front face was coated with BN powder. Where the pressure of 49MPa is given the end of a raw material alloy powder, it heated at the temperature-up rate for 25K/. Then, sintering heat treatment for about 5 minutes was performed at 550-700 degrees C.

[0067] As shown in a table 1, the eburnation to 92 - 99% of true density was attained by the above-mentioned pressure sintering. The value also with the acquired proper coercive force high enough was shown.

Especially, when whenever [stoving temperature] was 600 degrees C or more 650 degrees C or less, high coercive force was acquired.

[0068]

[A table 1]

番号	保持温度 (°C)	密度 (Mg/m ³)	相対密度 (%)	残留磁束密度 (テスラ)	固有保磁力 (kA/m)
実施例1	550	6.92	91.9	0.537	287
実施例2	600	6.96	92.4	0.602	474
実施例3	650	7.29	98.8	0.549	422
実施例4	700	7.514	99.8	0.460	230
比較例1	750	7.526	99.9	0.324	72

In the example 1 of the [example 1 of comparison] comparison, pressure sintering was performed using the same equipment to the same ingredient. The difference of the example 1 of a comparison and examples 1-4 is in

the point which made sintering temperature of the example 1 of a comparison 750 degrees C. As shown in a table 1, although the relative density of the example of a comparison is high, its coercive force is low.

Pressing of the crystallization powder of [examples 2-5 of comparison] Nd₃.5Dy1Fe73B18.5Co3Si1 was carried out. Since this crystallization powder did not carry out glass softening, it needed to pressurize carrying out eburnation at the elevated temperature 800 degrees C or more. Crystal grain was able to grow greatly and was not able to make high coercive force discover, as a result of sintering at such an elevated temperature.

[0069]

[A table 2]

番号	保持温度 (℃)	時間 (分)	圧力 (MPa)	密度 (Mg/m ³)	相対密度 (%)	残留磁束密度 (テスラ)	固有保磁力 (kA/m)
比較例2	680	10	50	6.00	79.7	0.615	320
比較例3	680	30	50	6.15	81.7	0.580	287
比較例4	680	10	75	6.38	84.7	0.632	279
比較例5	800	10	50	7.33	97.3	0.317	48

[Examples 5-15] The presentation of examples 5-15, the pressure at the time of sintering and temperature, and the relative density of the obtained magnet are shown in the following table 3. These examples performed pressure sintering with the equipment of drawing 2 using the rapid solidification alloy-powder end of the metallic glass condition which shows glass transition at temperature lower than glass crystallization temperature. Manufacture conditions are the same as an example 1. A table 3 shows that high relative density was obtained on with 55 or less MPa of 40 or more MPas of pressures, and a sintering temperature [660 degrees-C or more / 720 degree-C or less] conditions.

[0070]

[A table 3]

番号	組成 (at%)	圧力 (MPa)	温度 (°C)	相対密度 (%)
5	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Zr0.5	45	700	99
6	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Nb0.5	45	680	98
7	Nd4.5 Fe76.25 B18.5 Nb0.5 Cu0.25	40	680	98
8	Nd4.5 Fe74 Co2.5 B18.5 Zr0.5	40	700	99
9	Nd4 Fe74.5 Co2.5 B18.5 Nb0.5	40	680	99
10	Nd4 Fe74.25 Co2.5 B18.5 Nb0.5 Cu0.25	49	660	97
11	Pr2 Nd2 Fe77 B18.5 Ti0.5	49	680	98
12	Nd3.5 Dy1 Fe73 Co3 Ga1 B18.5	49	680	98
13	Pr1 Nd3.5 Fe70.5 Co5 Hf1 B19	55	700	98
14	Pr1 Nd4 Fe70 Co5 Ta1 B19	55	700	98
15	Pr1 Nd4 Fe70 Co5 W1 B19	55	720	99

[Examples 6-8 of a comparison] The presentation of the examples 6-8 of a comparison, the pressure at the time of sintering and temperature, and the relative density of the obtained magnet are shown in the following table 4.

[0071]

[A table 4]

番号	組成 (at%)	圧力 (MPa)	温度 (°C)	相対密度 (%)
6	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Zr0.5	10	700	84
7	Nd4.5 Fe76.5 B18.5 Nb0.5	10	680	74
8	Nd4.5 Fe76.25 B18.5 Nb0.5 Cu0.25	50	480	78

The following thing is understood when a table 3 and a table 4 are compared. That is, when sintering pressures are 10MPa(s), since relative density becomes 90% or less, it is not desirable. Moreover, if sintering temperature is less than 500 degrees C, even if pressures are 50MPa(s), relative density will be less than 80%.

[0072] From the above experiment etc., the pressure was set to 20 or more MPas at the time of sintering, and temperature was understood that

it is desirable to make it 550 degrees C or more 720 degrees C or less. It is thought that a more desirable temperature requirement is 600 degrees C or more 650 degrees C or less.

[0073] With the discharge plasma sintering equipment used in the above-mentioned example, most energized currents flow a graphite mold and it is presumed to be the thing which makes the graphite mold itself generate heat by it. Therefore, the temperature near the thick core of a graphite mold is the highest, and the temperature of the raw material powder of the outer wall section of a graphite mold and the interior becomes low relatively. Since such temperature distribution existed, the hole for heat conductive pair insertion was made in the graphite mold, the heat conductive pair was inserted from the hole, and thermometry in the location near raw material powder as much as possible was performed. However, since it was made not to spoil the reinforcement of a graphite mold, a heat conductive pair was not able to be contacted raw material powder and directly. Above-mentioned temperature and an above-mentioned temperature requirement show the value measured by such measuring method.

[0074] In addition, heating may be started, where it could start the pressure impression to amorphous powder in the condition of having heated or a pressure is impressed to powder. .

The reason for definition of an alloy presentation is explained to the [reason for presentation definition] last.

[0075] Rare earth elements R are elements indispensable to $R_2Fe_{14}B$ which is a hard magnetism phase. R in this invention is rare earth elements with which the element of either Pr or Nd and both is contained more than 50 atom %, and the remainder consists of other lanthanides or an element more than a kind of Y. The element of either Pr and Nd is indispensable in order to generate $R_2Fe_{14}B$ with a uniaxial-crystal magnetic anisotropy. Rare earth elements other than Pr and Nd are suitably chosen as arbitration. Since there is too little effectiveness of coercive force generating when less than 2 atom %, the presentation ratio of R is not desirable. On the other hand, if the presentation ratio of R exceeds 6 atom %, since Fe_3B phase and $Nd_2Fe_{14}B$ phase will not be generated but an α -Fe phase will turn into the main phase, coercive force will decline remarkably. From the above thing, it is desirable about the presentation ratio x of R that it is $x \leq 2 \text{ atom } \% \leq 6 \text{ atom } \%$.

[0076] B is an element indispensable for both $R_2Fe_{14}B$ which is Fe_3B and the hard magnetism phase which are a software magnetism phase. Since necessary coercive force will not be demonstrated if the presentation ratio y of B separates from the range of 16 atoms % - 20 atom %, about

the presentation ratio y of B, it is desirable that it is $y \leq 16$ atom % ≤ 20 atom %. Furthermore, if B separates from this presentation range, since the melting point will rise, it will be necessary to raise a melting temperature and the incubation temperature of a hot-water-storing container and and amorphous generation ability will also fall, a desired quenching alloy organization becomes is hard to be obtained.

[0077] By raising Curie temperature, Co decreases the temperature-change dependency of magnetic properties, consequently has the function to stabilize magnetic properties. Moreover, there is also a function to reduce the viscosity of an alloy molten metal, and it contributes also to stabilization of a molten metal flowing-down rate. If the addition rate of Co is less than 0.02 atom %, the above-mentioned function will not fully be demonstrated, but if 7 atom % is exceeded, magnetic properties will begin to fall. When acquiring the effectiveness of this invention, addition of Co is not [that what is necessary is just to perform addition of Co to demonstrate these functions] necessarily indispensable. When adding Co, it is desirable that $0.2 \text{ atom } \% \leq z \leq 7 \text{ atom } \%$ is materialized about the presentation ratio z from an above-mentioned reason.

[0078] M is added to increase coercive force as much as possible. If the addition rate of M is less than 0.01 atom %, the increment in coercive force will not fully be observed, but if the addition rate of M exceeds 7 atom %, magnetization will fall. Therefore, when adding M, it is desirable about the presentation ratio u that $0.1 \text{ atom } \% \leq z \leq 7 \text{ atom } \%$ is materialized. In M, Cr demonstrates the effectiveness of corrosion-resistant improvement besides the increment in coercive force. Moreover, Cu, Au, and Ag are effective in expanding the proper temperature requirement in heat-of-crystallization down stream processing.

[0079]

[Effect of the Invention] The sintered magnet of a high consistency can be manufactured without degrading proper coercive force, in order according to this invention to use the softening phenomenon which the quenching alloy of the alloy for nano composite magnets by which a general formula is expressed with any of $\text{Fe}_{100-x-y}\text{R}_x\text{B}_y$, $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z$, $\text{Fe}_{100-x-y-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{M}_u$, or $\text{Fe}_{100-x-y-z-u}\text{R}_x\text{B}_y\text{Co}_z\text{M}_u$ they are shows and to carry out solidification shaping of the quenching alloy in the state of low voltage and low temperature. For this reason, it is suitable for industrialization and fertilization, and it becomes possible to offer the nano composite crystalline substance sintered magnet of high density high performance by low cost.

[0080] According to this invention, using the pressure-sintering method

which is easy to use industrially [extrusion between ** of the powder confined in the hotpress, HIP, and the sheath etc.], even if it is an isotropic magnet, a sintered magnet with a high residual magnetic flux density which is equal to an anisotropic magnet can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) is the sectional view showing the whole equipment example of a configuration used for the approach of manufacturing the raw material alloy for nano composite magnets by this invention, and (b) is an enlarged drawing of a part with which rapid solidification is performed.

[Drawing 2] It is drawing showing the configuration of the discharge plasma sintering equipment which may be used suitable for this invention.

[Description of Notations]

1b, 2b, 8b and 9b Controlled atmosphere feed hopper

1a, 2a, 8a, and 9a Flueing opening

1 Dissolution Room

2 Quenching Room

3 Fusion Furnace

4 Hot-Water-Storing Container

5 Tapping Nozzle

6 Funnel

7 Revolution Cooling Roller

10 Fracture Machine 10

11 Compressor

21 Molten Metal

22 Alloy Thin Band

23 Alloy Flake
26 Water-cooled Chamber
27 Sintering Dice
28a Up punch
28b Lower punch
29 Special Application-of-Pressure Device
30a Up punch electrode
30b Lower punch electrode
31 Special Sintering Power Source
32 Control Unit

[Translation done.]

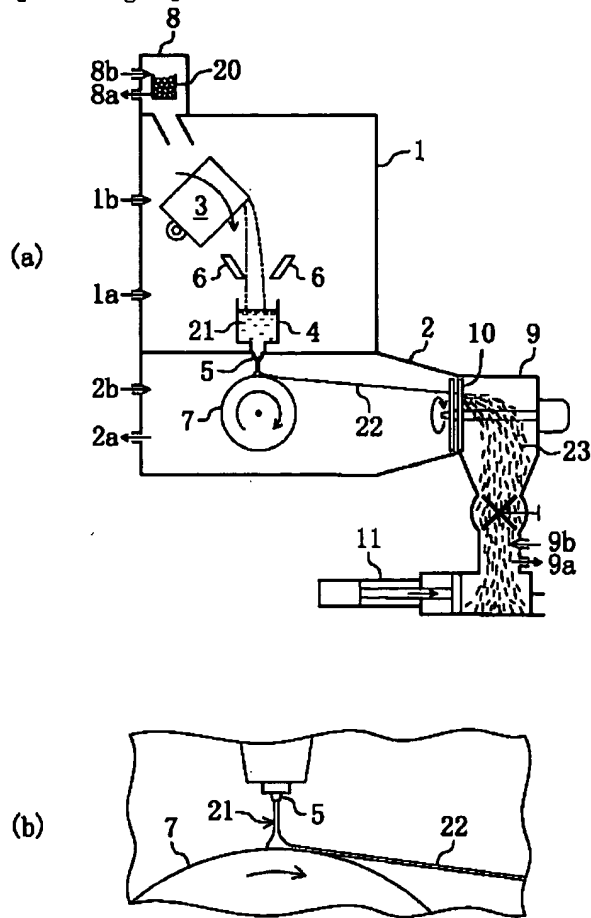
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

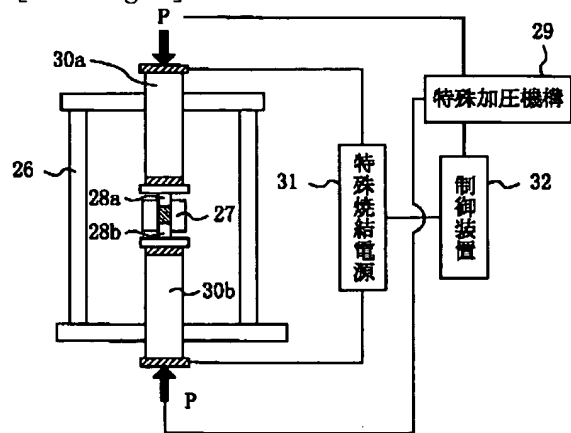
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.